

# **PAPER HAVING YELLOWING RESISTANCE AND HOT WATER RESISTANCE AND COMPOSITE CONTAINER USING THE PAPER**

**Publication number:** JP2003027390

**Publication date:** 2003-01-29

**Inventor:** KAWASAKI HIROSHI

**Applicant:** TOPPAN PRINTING CO LTD

**Classification:**

**- international:** *B65D1/00; B65D1/09; B65D5/56; B65D65/42;  
D21H17/17; D21H17/52; D21H19/24; D21J3/10;  
B65D1/00; B65D1/09; B65D5/56; B65D65/38;  
D21H17/00; D21H19/00; D21J3/00; (IPC1-7):  
D21H17/17; B65D1/09; B65D5/56; B65D65/42;  
D21H17/52; D21H19/24; D21J3/10*

**- European:**

**Application number:** JP20010219763 20010719

**Priority number(s):** JP20010219763 20010719

**Report a data error here**

## **Abstract of JP2003027390**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide paper which is characterized by preventing discoloration and having excellent decorability, a good water-resistant physical property and a hot water-resistant physical property, can prevent the discoloration of conventional hot water-resistant paper, does not deteriorate the appearance of the paper, can be used for paper containers used in bath rooms, the labels of plastic bottles, the wall paper of the bath rooms, and further food paper containers or paper labels cooked/sterilized with hot water, is scarcely discolored, has excellent decorability, and resists to water and hot water. **SOLUTION:** This paper is characterized by neutrally sizing pulp with an alkylketene dimer or an alkylketene dimer and aluminum sulfate in a pulp slurry in a paper-making process and adding epichlorohydrin in an amount of 0.3% based on the pulp as a paper-strengthening agent.

---

Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2003-27390  
(P2003-27390A)

(43) 公開日 平成15年1月29日 (2003.1.29)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーマコード(参考)
D 2 1 H 17/17		D 2 1 H 17/17	3 E 0 3 3
B 6 5 D 1/09		B 6 5 D 5/56	Z 3 E 0 6 0
5/56		65/42	Z 3 E 0 8 6
65/42		D 2 1 H 17/52	4 L 0 5 5
D 2 1 H 17/52		19/24	B
審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 5 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2001-219763(P2001-219763)

(22) 出願日 平成13年7月19日 (2001.7.19)

(71) 出願人 000003193

凸版印刷株式会社

東京都台東区台東1丁目5番1号

(72) 発明者 河崎 浩志

東京都台東区台東1丁目5番1号 凸版印刷株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 難黄変性および耐熱水性を有する紙とその紙を用いた複合容器

## (57) 【要約】

【課題】 本発明は、変色を防止し美粧性に優れ、かつ耐水物性および耐熱水物性を有することを特徴とする紙により、従来の耐熱水紙の変色を防止でき外観を損なうことがない、浴室で使用される紙容器やプラスチックボトルのラベル、浴室の壁紙、さらに熱水調理/殺菌される食品の紙容器や紙ラベルに使用が可能な、変色が極めて小さく美粧性に優れる耐水紙、耐熱水紙を提供することと目的とするものである。

【解決手段】 抄紙工程において、パルプスラリー中にアルキルケテンダイマーもしくはアルキルケテンダイマーと硫酸バンドによる中性サイズがなされ、かつ、紙力増強剤として添加されるエピクロルヒドリンがパルプに対して0.3%以下であることを特徴とする紙である。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】抄紙工程において、パルプスラリー中にアルキルケテンダイマーもしくはアルキルケテンダイマーと硫酸バンドによる中性サイズがなされ、かつ、紙力増強剤として添加されるエピクロヒドリンがパルプに対して 0.3% 以下であることを特徴とする紙。

【請求項 2】上記パルプ中のリグニン含有量が 0.3% 未満であることを特徴とする紙。

【請求項 3】ポリイソシアネート樹脂を含浸した請求項 1 または請求項 2 のいずれか 1 項に記載の紙。

【請求項 4】ポリイソシアネート樹脂のイソシアネート種がイソホロンジイソシアネートまたは、キシリレンジイソシアネート、あるいはそれらの混合物であることを特徴とする請求項 3 に記載の紙。

【請求項 5】樹脂含浸量が紙基材に対して 6% 以下であることを特徴とする請求項 3 または請求項 4 のいずれか 1 項に記載の紙。

【請求項 6】プラスチックからなる内装容器を、耐熱水性を有するポリイソシアネート樹脂含浸紙からなる外装容器で被覆接合した複合容器において、外装容器が請求項 1 乃至請求項 5 のいずれか 1 項に記載の複合容器。

【請求項 7】上記外装紙容器がパルプモールド成型体であることを特徴とする、請求項 6 に記載の複合容器。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、化粧板、壁紙などの建築材、トイレタリー用品や飲料、食料品などの包装材、またラベルその他の産業資材として使用される耐水紙に関するものである。詳しくは、温水や熱水にさらされる条件下においても、高い耐水性、耐温水性、耐熱水性に優れた耐水紙に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】近年、環境問題が重要視され、また容器類ならびに包装材料の易廃棄性が必要とされ、易焼却性、リサイクル性、またはリサイクル材料使用の需要が高まっている。ボトル、トレイ形状の紙容器、および紙容器とプラスチックとの複合容器や、化粧板や壁紙などの建築材や、ラベルなどの産業資材分野においてもプラスチック使用量を大幅に低減した、いわゆる紙製品や、容器分野においては廃棄時に紙とプラスチックの分別が可能な複合容器等が種々提案されている。

【0003】しかしながら、従来の耐水紙は、例えば、紙容器として使用した場合は、とりわけ紙部材の端面から吸水し、紙基材の強度が著しく低下し、十分な強度を維持できず、耐水性を有するとは言い難いものであった。また従来の耐水紙からなる紙容器では、台所や洗面台での一時的に水や温水にさらされる程度の耐水性しか付与されておらず、浴室で常に温水にさらされる環境での使用に耐えるものではなかった。さらに食品類や飲料類においては熱水による殺菌処理や加熱調理が必要とさ

れる容器用の耐水紙としては使用できないものであった。

【0004】また、従来の耐水紙は、壁紙やラベルなどの建築材や産業資材においても、浴室用の内装材や、浴室で使用されるシャンプー、リンスなどのボトルに使用されるラベルでも、使用に耐えるものではなく、プラスチック材料からなる部材が使用されていた。

【0005】また、発明者らはポリイソシアネート樹脂を含浸処理することにより、耐熱水性を備える含浸紙を提案しているが（特願 2000-11840）、その含浸紙においても、温水に長時間さらされたり、ボイル殺菌処理やレトルト殺菌処理などの調理工程では、耐熱水紙が変色し、外観を損なう場合があった。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は上記の問題点を解決することを課題として、変色を防止し美観性に優れ、かつ耐水物性および耐熱水物性を有することを特徴とする紙により、従来の耐熱水紙の変色を防止でき外観を損なうことがない、浴室で使用する紙容器やプラスチックボトルのラベル、さらに熱水調理／殺菌される食品の紙容器や紙ラベルに使用が可能な、変色が極めて小さく美観性に優れた耐水紙、耐熱水紙を提供することにある。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】上記の課題は以下の手段によって解決できる。

【0008】本発明の第 1 発明は、抄紙工程において、パルプスラリー中にアルキルケテンダイマーもしくはアルキルケテンダイマーと硫酸バンドによる中性サイズがなされ、かつ、紙力増強剤として添加されるエピクロヒドリンがパルプに対して 0.3% 以下であることを特徴とする紙である。

【0009】本発明の第 2 発明は、上記パルプ中のリグニン含有量が 0.3% 未満であることを特徴とする紙である。

【0010】本発明の第 3 発明は、ポリイソシアネート樹脂を含浸した請求項 1 または請求項 2 のいずれか 1 項に記載の紙である。

【0011】本発明の第 4 発明は、ポリイソシアネート樹脂のイソシアネート種がイソホロンジイソシアネートまたは、キシリレンジイソシアネート、あるいはそれらの混合物であることを特徴とする請求項 3 に記載の紙である。

【0012】本発明の第 5 発明は、樹脂含浸量が紙基材に対して 6% 以下であることを特徴とする請求項 3 または請求項 4 のいずれか 1 項に記載の紙である。

【0013】本発明の第 6 発明は、プラスチックからなる内装容器を、耐熱水性を有するポリイソシアネート樹脂含浸紙からなる外装容器で被覆接合した複合容器において、外装容器が請求項 1 乃至請求項 5 のいずれか 1 項

に記載の複合容器である。

【0014】本発明の第7発明は、上記外装紙容器がパルプモールド成型体であることを特徴とする、請求項6に記載の複合容器である。

【0015】

【発明の実施の形態】以下本発明の実施の形態について、さらに詳細に説明する。

【0016】本発明は、抄紙工程においてパルプスラリーを原料とするものであるが、抄紙に用いるパルプは、針葉樹パルプ、広葉樹パルプ、など木材パルプに限定されるものではない。また木材パルプ以外のケナフ、バンブー、バガスなどでもよく、これらの配合比など任意のパルプ材料が使用できる。そして紙の坪量は、 $20\text{ g/m}^2 \sim 600\text{ g/m}^2$ の範囲で目的に応じて適宜選択すれば良い。

【0017】また、上記のパルプ材料を抄紙、あるいはパルプモールド成形する場合、パルプスラリーに、サイズ剤および紙力増強剤を内添処理するが、アルキルケテンダイマーや、アルケニル無水コハク酸、および定着剤としての硫酸バンドを使用し、中性サイズを行う。この場合のパルプスラリーのpHは6.5～8.0程度が好ましい。中性サイズのサイズ剤のアルキルケテンダイマーやアルケニル無水コハク酸は熱安定性に優れ、レトルト処理などの120℃の熱水に30分程度さらされても変色が起こりにくい。

【0018】また、ロジンおよび硫酸バンドによる酸性サイズでは、一般的に硫酸バンドの添加量を比較的多くする必要があるため、抄紙された紙やパルプモールド成型体中に硫酸バンドが多く残る。ロジンは熱安定性は良くなく変色を導きやすい。また硫酸が多く残ることから、通常の大気中の水分による脱水作用等により変色が起こる。

【0019】また、抄紙時のウェブの安定性を考慮すると、湿潤紙力増強剤として使われるエピクロルヒドリン系の内添剤を添加した方が好ましい。しかしエピクロルヒドリン系の薬剤も熱安定性に優れるものではない。特に熱水中にさらされると変色を起こしやすく、添加量は抄紙が安定し、抄紙後の紙力強度が所望の範囲で得られればよく、エピクロルヒドリン系の薬剤添加量はパルプに対して0.3%以下とすることにより、熱水処理における変色を抑えることができる。

【0020】また本発明では、上記パルプ中のリグニン含有量が0.3%未満としている。パルプ材料は、LBKPやNBKPが一般的に使用されるが、これらのさらしパルプの中にも少なからず、リグニン等の不純物がのこる。このリグニン成分も、熱安定性に優れるものではなく、レトルト処理で熱水にさらされると褐色に変色する。パルプのさらし工程で残留リグニンの量がパルプに対し、0.3%未満までさらし処理をすることにより、レトルト処理等の熱水条件下での変色を抑えることがで

きる。

【0021】さらに本発明は、ポリイソシアネート樹脂を含浸した紙を用いている。一般的に、紙基材に含浸する樹脂として、紙基材の乾燥強度および耐水性、湿潤強度を付与できるものとして、ポリビニルアルコール樹脂、ポリアクリルアミド、でんぷん等が、また、湿潤時紙力増強剤としては尿素ホルムアルデヒド樹脂、メラミンホルムアルデヒド樹脂、でんぷん、ポリアミドアミン、そのエピクロルヒドリン変性体、さらには各種ラテックス、例えば天然ゴムラテックス、SBR、NBR、ポリクロロブレン等の合成ゴムラテックス、ポリ酢酸ビニル、アクリル樹脂、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデンもしくはこれらの共重合体の樹脂ラテックスなどが用いられる。

【0022】さらに耐熱水性まで付与できる樹脂としては、シラン系樹脂、メラミン樹脂などの熱硬化性樹脂の他に、アクリル系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリエチレン樹脂やポリプロピレン樹脂などの熱可塑性樹脂なども要求される耐熱水温度により選択使用することが可能である。

【0023】これらの耐水性を付与する含浸薬剤のなかでも、ポリイソシアネート樹脂を用いると、耐熱水性を著しく向上することができると発明者らは提案している（特願2000-11840）。また、付加機能としては水性などが要求される場合においても、必要な耐熱水性を損なわない限り、要求機能レベルに応じて上記の樹脂材料を複合もしくは混合して使用することも可能である。

【0024】このイソシアネート樹脂は紙に含浸することにより紙の湿潤強度が向上するもので、イソシアネートと紙中の水分で形成される尿素化合物により、イソシアネート含浸紙は極めて高い耐熱性、耐水性、耐熱水性を有し、吸水性も著しく低減する。外装容器としてイソシアネート樹脂含浸紙を用いることにより、複合容器が乾燥状態のみならず、湿潤状態にあっても、保形性、座屈強度などが極めてすぐれた容器とすることができる。またボイル殺菌やレトルト殺菌工程においても、イソシアネート樹脂含浸紙を外装容器として用いた複合容器であれば、それらの熱水条件下においても極めて高い保形性を示し、耐熱水性を有する容器とすることができる。

【0025】含浸するイソシアネート樹脂として、ポリイソシアネート化合物として、これまで知られている各種のもの、例えばフェニレンジイソシアネート（PDI）、トリレンジイソシアネート（TDI）、ナフタレンジイソシアネート（NDI）、4,4'-ジイソシアネートジフェニルメタン（MDI）、等の芳香族ジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート（XDI）等の芳香族脂肪族ジイソシアネート、水添TDI、水添XDI、水添MDI、ヘキサメチレンジイソシアネート（HMDI）イソホロンジイソシアネート（IPDI）等の

脂肪族、若しくは脂環状ジイソシアネートおよびこれらの誘導体であるポリオール付加物、ビュレット体、3量体である3官能以上のポリイソシアネート、リジントリイソシアネート(LTI)等の3官能イソシアネートの他、イソシアネートを含む各種のオリゴマー、ポリマーを使用することができる。

【0026】含浸紙は、抄紙段階で樹脂が紙基材に内添された紙、紙基材に抄紙された後に樹脂が外添された紙からなる。

【0027】含浸紙を抄紙工程において内添により含浸することにより、紙部材の厚み方向全体にわたり均等に前述の樹脂を配することができる。また抄紙段階で樹脂を含浸することで、複合容器として所望する紙部材の機能レベルに応じて、含浸紙の密度や厚み、内添する樹脂量など任意に決定することができる。また含浸紙が多層抄きにて抄紙される場合、あるいはパルプモールド成型体に成型される場合においては、抄紙時の層間に噴霧してもよい。

【0028】また、紙を抄紙後の二次加工として含浸することもできる。この外添による含浸方法としては、繊維構造物を含浸剤中に浸し過剰量の含浸剤を一時的に付与できるディッピング法や、繊維構造物に含浸剤を目的とする量だけ噴霧する方法がある。さらに繊維構造物が板紙状の場合には、好ましくは、含浸剤を一定量だけ塗工または含浸させるグラビアコーティング法やロールコーティング法などがあり、基材繊維構造物の表裏から含浸剤を含浸することも可能である。

【0029】さらに2ユニット以上あるグラビア含浸方法では、はじめに紙基材内部に含浸させる含浸剤を片面もしくは両面より施し、基材内部にまで含浸剤を浸透させる。その後の最後のユニットで紙基材の表面にコーティング被膜層の形成等が可能となる。そこで得られた含浸紙は、例えば含浸紙の内部全体にわたり湿潤紙力増強剤などが含浸され高い湿潤強度を有し、含浸紙表層にははっ水剤等を配することにより高いはっ水効果を有することができる。すなわち紙基材に含浸剤を供給する方法であれば、使用される紙基材や含浸剤の種類にもよるが、それらに応じて、いずれの方法を任意に選択することができる。さらにはこれらの加工は二次加工的に行われるため、抄紙工程に比較すると少量の加工が安価に行うことができる。

【0030】また本発明は、含浸剤としてポリイソシアネート樹脂のイソシアネート種がイソホロンジイソシアネートまたは、キシリレンジイソシアネート、あるいはそれらの混合物を用いている。キシリレンジイソシアネート(XDI)等の芳香族脂肪族ジイソシアネート、水添XDI、イソホロンジイソシアネート(IPDI)等の脂肪族、若しくは脂環状ジイソシアネートおよびこれらの誘導体であるポリオール付加物、ビュレット体、3量体である3官能以上のポリイソシアネートは、イソシ

アネート樹脂自身が熱水による変色が小さく、好ましく使用される。これらの中での末端イソシアネート種は、XDI、またはIPDIは安定性に優れ変色を起こしにくいいため、このいずれかおよびそれらの混合体を用いることが好ましい。

【0031】さらに本発明は、樹脂含浸量が紙基材に対して6%以下であるとしている。これは、イソシアネート樹脂の湿潤強度増強の効果が著しく、6%以下の含浸量でも、著しい熱水下における湿潤強度の向上が認められるからである。好ましくは2%から4%程度でよく、含浸量を小さくした方がイソシアネート樹脂自体の変色も幾分あるためさらに好ましい。

【0032】本発明の複合容器は、体熱水性にすぐれ、外装紙容器の変色がきわめて小さいことから、食品のボイル殺菌工程やレトルト殺菌工程などの熱水処理がなされる紙製一次容器として使用することができる。

【0033】本発明の内装容器となるプラスチック容器の材料樹脂としては、ポリエチレンテレフタレート樹脂やポリエチレンナフタレート樹脂あるいはそれらの混合物やポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、環状ポリオレフィン樹脂等のポリオレフィン系樹脂、そしてポリアクリロニトリル樹脂など、真空成形、圧空成型、射出成型、ブロー成型など、成形可能な樹脂であれば何れを選択することができる。さらには、EVOH、MXナイロン等のバリア性に優れる層を設け、2層以上の多層構成とするなど、いずれの製造方法によるプラスチック容器を用いてもよい。

【0034】また含浸紙の片面、あるいは紙の両面に樹脂層を有する積層体を使用することも可能であり、外装容器となる含浸紙の外側面にポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂がラミネートされた構成のものが好ましく用いられる。さらに、内面側にもポリエチレンやポリプロピレンのようなポリオレフィン系樹脂のほか、ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂やエチレンービニルアルコール共重合体のようなバリア性樹脂の単体やもしくはこれらの樹脂を組み合わせた複合フィルムなども使用可能である。

【0035】

【実施例】次に、本発明の具体的実施例を以下に詳細に説明する。

【0036】＜実施例1＞パルプ原料として、リグニン含有量0.28%のNBKPとLBKPの混合パルプを用い、内添処理としてアルキルケテンダイマーと硫酸バンドによる中性サイズを施し、湿潤紙力強度剤として、エピクロロヒドリンをパルプ重量比で0.3%添加して坪量300g/m<sup>2</sup>のノーコートカップ紙を抄造した。このカップ原紙にIPDIアダクト体を主成分とするイソシアネート樹脂をグラビアコーティング法による含浸処理を行い含浸紙を得た。この含浸紙の一部に印刷を施し、これをトレー形状の複合容器の外装容器となるよう

打ち抜き、製函し複合容器の外装容器を得た。これを真空成形金型内部に挿入し、プラスチック樹脂シートを内面に成形することにより複合容器を得た。プラスチックシートの構成は、容器内面から、PP/接着樹脂/EVOH/接着樹脂/PP/接着樹脂となり、最外層の接着樹脂は、真空成形の熱により、前述の外装容器と接着し複合容器となる。複合容器の容量は250mlである。得られた複合容器は加工食品を収納し、121℃のレトルト殺菌処理に十分耐えうるものであった。またレトルト殺菌処理後の複合容器は、外装紙容器の変色が小さく、レトルト殺菌処理前後での変色は $\Delta E$ が1.4以下で、容器変形のみならず変色の面からもレトルト耐性に優れる複合容器で、容器外装に用いた紙はレトルト殺菌の熱水処理に対して変色が著しく小さい紙といえるものであった。

【0037】＜比較例1＞パルプ原料として、実施例1と同じ、リグニン含有量0.28%のNBKPとLBKPの混合パルプを用い、内添処理としてアルキルケテンダイマーと硫酸バンドによる中性サイズを施し、湿潤紙力強度剤として、エピクロロヒドリンをパルプ重量比で0.5%添加して坪量300g/m<sup>2</sup>のノーコートカップ紙を抄造した。このカップ原紙に、実施例1と同じIPDIAダクト体を主成分とするイソシアネート樹脂をグラビアコーティング法による含浸処理を行い含浸紙を得た。さらに実施例1と同様の印刷、打ち抜き、製函し複合容器の外装容器を得、実施例1と同じプラスチック樹脂シートを内面に成形することにより、実施例1と同じ形状の複合容器を得た。得られた複合容器は加工食品を収納し、121℃のレトルト殺菌処理に十分耐えうるものであった。またレトルト殺菌処理後の複合容器は、外装紙容器の変色がやや大きく、レトルト殺菌処理前後

での変色は $\Delta E$ が2.8で、容器変形の面からはレトルト耐性に優れる複合容器といえるが、変色の面からは、レトルト耐性のある複合容器とはいえず、容器外装に用いた紙はレトルト殺菌の熱水処理に対して変色が大きく耐熱水紙とはいえないものであった。

【0038】＜比較例2＞パルプ原料として、実施例1と同じ、リグニン含有量0.8%のNBKPとLBKPの混合パルプを用い、内添処理は実施例1と同じ薬剤を同じ処方により内添処理し、坪量300g/m<sup>2</sup>のノーコートカップ紙を抄造した。このカップ原紙に、実施例1と同じIPDIAダクト体を主成分とするイソシアネート樹脂をグラビアコーティング法による含浸処理を行い含浸紙を得た。さらに実施例1と同様の印刷、打ち抜き、製函し複合容器の外装容器を得、実施例1と同じプラスチック樹脂シートを内面に成形することにより、実施例1と同じ形状の複合容器を得た。得られた複合容器は加工食品を収納し、121℃のレトルト殺菌処理に十分耐えうるものであった。またレトルト殺菌処理後の複合容器は、外装紙容器の変色がやや大きく、レトルト殺菌処理前後での変色は $\Delta E$ が3.4で、容器変形の面からはレトルト耐性に優れる複合容器といえるが、変色の面からは、レトルト耐性のある複合容器とはいえず、容器外装に用いた紙はレトルト殺菌の熱水処理に対して変色が大きく耐熱水紙とはいえないものであった。

#### 【0039】

【発明の効果】本発明により、耐熱水性にすぐれ、外観の変色の小さい、耐熱水紙を得ることが可能になった。さらにはこの変色の小さい耐熱水紙を複合容器の外装にもちいることにより、外観美粧性に優れる耐熱水性紙容器を得ることが可能となった。

フロントページの続き

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

テマコード(参考)

D 2 1 H 19/24

D 2 1 J 3/10

D 2 1 J 3/10

B 6 5 D 1/00

A

Fターム(参考) 3E033 AA10 BA10 BA26 BB04 CA07

CA09 EA11 FA01

3E060 AB12 BC04 CD10 CD20 DA21

3E086 AD05 BA02 BA14 BA15 BB41

BB71

4L055 AA02 AA03 AC06 AG08 AG40

AG85 AG87 AG99 AH09 AH12

AH17 BF06 EA02 EA32 FA12

FA30 GA05